

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

AN - 90-164035  
 TI - CLEANING OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE  
 PA - (2000423) NEC CORP  
 IN - TSUJI, MIKIO  
 PN - 90.06.25 JP02164035, JP 02-164035  
 AP - 88.12.19 88JP-321241, 63-321241  
 SO - 90.09.13 SECT. E, SECTION NO. 977; VOL. 14, NO. 425, PG. 77.  
 IC - H01L-021/304; B08B-003/08  
 JC - 42.2 (ELECTRONICS--Solid State Components); 28.1 (SANITATION--Sanitary Equipment)  
 AB - PURPOSE: To prevent fine particles from adhering to a semiconductor substrate surface and the semiconductor substrate from being contaminated

by inorganic impurities from a cleaning solution by introducing for cleaning ammonia, hydrogen chloride or nitrogen dioxide into ozone-containing pure water.

CONSTITUTION: Ozone introduced into a pure water storage tank 1 is partly

dissolved in pure water in the tank to produce ozone-containing pure water which is then supplied to a processing tank 6 through a filter 5

by

a pump 4. Gases (ammonia, hydrogen chloride, and nitrogen dioxide, for example) are supplied from a gas supply device 7 through a filter into the processing tank 6, into which the ozone-containing pure water has been supplied, and partly absorbed in the ozone-containing pure water. Those gases are supplied until ammonia, muriatic acid or nitric acid all in cleaning reach predetermined concentrations. The ozone is uniformly dissolved in the water and involved impurities all existing as gas are removed with ease.

-174- (WPAT)

AN - 90-235697/31

TI - Cleaning semiconductor wafer - by introducing ammonia, hydrogen chloride for nitrogen di:oxide gas into ozone-contained pure water in bath  
 NoAbstract Dwg 1/4

DC - L03 P43 U11

PA - (NIDE ) NEC CORP

PR - 88.12.19 88JP-321241

NUM - 1 patent(s) 1 country(s)

PN - JP02164035 A 90.06.25 \* (9031)

AP -- 88JP-321241 88.12.19

IC2 - B08B-003/08 H01L-021/30

FN - WPA51V51.GIF

HCl  
 get - 102 - (82-83, 88-90)  
 $(\text{NH}_3 - \text{HCl} - \text{NO}_2 - \text{O}_3 - \text{H}_2\text{O})$   
 wet clean Si

$(\text{NH}_3 - \text{HNO}_3 - \text{NO}_2 - \text{O}_3 - \text{H}_2\text{O})$   
 wet clean Si

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-164035

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 L 21/304  
B 08 B 3/08

識別記号

3 4 1 L  
A

庁内整理番号

8831-5F  
7817-3B

⑭ 公開 平成2年(1990)6月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 半導体基板の洗浄方法

⑯ 特 願 昭63-321241

⑰ 出 願 昭63(1988)12月19日

⑱ 発 明 者 辻 幹 生 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体基板の洗浄方法

## 2. 特許請求の範囲

オゾン含有純水中に、ガスとしてアンモニア、塩化水素および二酸化窒素からなる群から選択された一種のガスを導入した、洗浄槽内で洗浄する半導体基板の洗浄方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体基板の洗浄方法に関する。

(従来の技術)

従来、半導体基板の洗浄方法は、半導体基板を酸あるいはアルカリ性薬品と過酸化水素水の混合液中に浸漬し処理するか、又は酸あるいはアルカリ性薬品中にオゾンをバブラーを通して供給することによって半導体基板を浸漬処理する方法が主流となっていた。

(発明が解決しようとする課題)

上述した従来の洗浄方法では、半導体基板を

直接洗浄槽中に浸漬するため、洗浄槽中に微粒子が存在すると、この微粒子が半導体基板表面に付着するという課題がある。そこで、洗浄槽供給時あるいは処理槽内において、洗浄槽を通過し槽中の微粒子を除去する方法が採用されている。しかしながら、洗浄で用いられる酸・アルカリの薬品では、純水あるいはガスと比較して微粒子が除去され難く、半導体基板への微粒子の付着を完全には防ぐことはできない。

また、従来の洗浄方法では使用される薬品中に含まれる不純物による汚染もある。半導体製造工程では、(電子工管用)と呼ばれる微粒子、微不純物の薬品が一般的に使用されているが、それでも薬品中にはかなりの無機不純物が含まれている。特に、重金属等の汚染物質は微粒子リーク電流を増大させたり、キャリアのライフタイムを低下させたり、結晶欠陥を誘起したりする。

一方、半導体基板表面に付着した微粒子は、例えば酸・塩化工程では異常電流や酸化膜厚

異常の原因となり、リソグラフィ工程ではパターン欠損の原因となる。

ところで、従来法の通酸化水素水を使用する洗浄方法では、通酸化水素の酸化力を利用することにより洗浄を行なうと同時に半導体基板表面に安定な保護膜を形成する。しかし、通酸化水素は酸あるいはアルコール溶液中あるいは高熱時に容易に分解するための洗浄後の劣化が早い。そこで、洗浄後の劣化を抑えるために、通酸化水素の代わりにオゾン( $O_3$ )を用いる方法もとられている。オゾンを利用する洗浄方法では、オゾンをバブラーを通して供給していた。この場合、バブラーの形状等にも影響を受けるが、均一にバブリングができず、洗浄も不均一になりやすい。

このように、従来の方法では半導体基板表面への酸素原子の付着や洗浄液からの不純物の付着によって半導体基板の導性を劣化させたり、洗浄が不均一になり、歩留りの低下や品質の低下を招くという問題があった。

用いる洗浄装置の趣向である。まず純水が純水貯蔵槽1に供給され、所定の温度(例えば60℃)になるまでヒータ2によって加熱される。この時、純水貯蔵槽1中にオゾンは生じないがオゾン( $O_3$ )が導入される。オゾンはオゾン発生器3に供給された酸素( $O_2$ )ガスの一部がオゾンを生成し、オゾン/酸素( $O_3/O_2$ )の混合ガスとして導入される。純水貯蔵槽1内に導入されたオゾンは槽内の純水に一部溶解し、オゾン含有純水が生成される。生成されたオゾン含有純水は、ポンプ4によってフィルター5を通して処理槽6に供給される。オゾン含有純水が供給された処理槽6内にガス供給装置7からフィルター8をとおしてガス(例えばアンモニア)が供給される。供給されたガスは一部オゾン含有純水に吸収される。ガスを吸収した純水は、アンモニアガスの場合にはアンモニア水( $NH_4OH$ )となり、酸化水素、二酸化窒素の場合にはそれぞれ硝酸( $HNO_3$ )、硝酸( $HNO_3$ )となる。従って、処理槽6内にはオゾン含有アンモニア水

本発明の目的は、従来の方法の欠点を除去した半導体基板の洗浄方法を提供することにある。

#### (問題を解決するための手段)

本発明では、オゾン含有純水中に、ガスとしてアンモニア、酸化水素および二酸化窒素からなる群から選択された一種のガスを導入した、処理槽内で半導体基板を洗浄するようにしている。

#### (作用)

従来のオゾンを利用する方法に対し、液体と気体との関係が逆になり、オゾン含有純水中に、ガスとしてアンモニア、酸化水素、二酸化窒素を導入する。したがって、オゾンは均一に水中に溶解、またアンモニア、酸化水素、二酸化窒素はガスであるから、不純物除去が容易である。

#### (実施例)

以下、図面を参照して、本発明の一実施例につき説明する。第1図は本発明の第1実施例に

(あるいはオゾン含有塩酸、オゾン含有硝酸)が生成される。ガスは、洗浄液中のアンモニア、塩酸、あるいは硝酸の濃度が所定の濃度になるまで供給される。吸収されなかったガスは回収され、精製された後ガス供給装置7に戻される。

このようにして生成された洗浄液中で半導体基板が所定の時間洗浄処理される。

処理槽6に供給されるオゾン含有純水とガスは共にフィルター5およびフィルター8を通して供給されているので、処理槽6には常に酸化物を含まない洗浄液状態で供給される。またガスは酸化物が容易であり、本発明を用いた場合従来の製品を製造する方法と比較して、洗浄液中の不純物濃度を低減することができる。さらに、本発明を用いた場合、洗浄液中に均一に溶解しているオゾンを利用しているため、従来のバブラーを通してオゾンを供給する方法のように洗浄が不均一になったりすることもない。次に、第2実施例として純水中の溶解酸素を

直接オゾン化させオゾン含有純水を生成する場合につき説明する。第2図が装置の概略図である。

石英製の純水貯蔵槽11中の純水をヒータ12によって所定の温度まで加熱する。同時に純水貯蔵槽11の側面に設置された紫外線光源13より紫外線が照射される。この紫外線によって純水中の溶解酸素がオゾン化されオゾン含有純水が生成される。

生成されたオゾン含有純水はポンプ14によってフィルター15を通して処理槽16に供給される。このオゾン含有純水中にガス供給装置17よりガスがフィルター15を通して供給される。

本発明の2つの実施例において、純水貯蔵槽から処理槽へのオゾン含有純水の供給はポンプによって行なっているが、圧送による方法も可能であるし、また、落差を利用してかまわない。さらに、揺動機構を設けたり、オゾンをより有効に利用するために処理槽の側面に紫外線

光源を設置することも、可能である。なお、オゾンの発生方法についても問わない。

以下、本発明および従来法の洗浄方法を用いた場合の、半導体基板表面上に付着する微粒子の測定結果を図3図に示す。このデータは半導体基板を10分間処理した後、純水により10分間リンスを行ない、乾燥後に半導体基板表面に付着していた微粒子数を測定したものである。

従来法の場合、 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ では微粒子数は1枚当たり100個程度であり、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ では20個程度であった。これに対して本発明による処理を行なった場合、いずれの場合でも微粒子数は1枚当たり数個以下である。

このように、本発明による洗浄方法を用いれば、従来法の洗浄方法と比較して基板表面への微粒子の付着を少なくすることができる。

次に第4図は、本発明および従来法の洗浄方法を用いた場合のMOS型ダイオードにおける

ゲート酸化膜の絶縁破壊電界強度の分布を示す。

測定に用いた試料のゲート酸化膜厚は約100Åであり、ゲート電極形成以前の洗浄を本発明による方法と従来法によって行なった。本発明としてはアンモニアガスを用い、従来法としてはアンモニア水/過酸化水素水混合液およびアンモニア水/オゾンガスを用いた。洗浄後のアンモニア濃度はすべて4%である。

アンモニア水/過酸化水素水混合液を用いた従来法1の場合、初期不良が多発し、破壊電界強度も低電界側に分布している。また、アンモニア水/オゾンガスを用いた従来法2では、初期不良はほとんど見られず、大部分の試料で8kV/cm以上の電界強度を保っているものの、なお低電界で破壊している試料がある。これに対して本発明の場合、初期不良は全く見られず、ほとんどすべての試料で9kV/cm以上の電界強度を保っている。

ゲート酸化膜形成時に、半導体基板表面に微粒子が付着していると、形成されたゲート酸化膜にピンホールが発生しやすくなる。また、重金属等の無機不純物による汚染があると、その汚染物質が核となって結晶欠陥を誘起する。これら、ピンホールや結晶欠陥はいずれも絶縁耐圧の劣化を引き起こす。このことから、アンモニア水/過酸化水素水混合液を用いた従来法1では、微粒子あるいは無機不純物による汚染をかなり受けているといえる。一方、アンモニア水/オゾンガスを使った従来法2では初期不良がほとんど見られないことから、無機不純物による汚染はほとんど受けていない。一般にアンモニア水等のアルカリ系薬品を洗浄液として使用する際には過剰なエッチングを防止するために過酸化水素、オゾン等の酸化剤を併用する。しかしながら、従来法のようにバブラーを用いてオゾンを供給する方法ではオゾンが均一に供給されず、酸化膜および半導体基板表面が部分的に過剰にエッチングされ、ゲート酸化膜厚

が不均一になるので、絶縁破壊電界強度が不均一になり、低電界側での絶縁破壊を引き起こす。

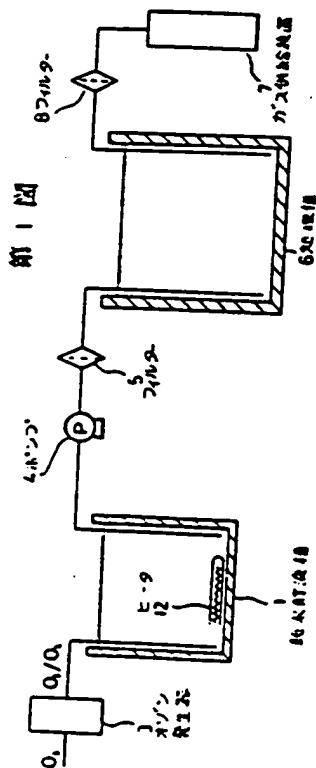
本発明の場合、従来法でオゾンをバブラーにより供給していたのを、純水中の溶解オゾンを利用することによって、従来法の場合よりも均一な洗浄効果を得ることができ、より均一な絶縁膜を有する半導体素子を得ることができ、る。

#### (発明の効果)

以上説明したように、本発明の洗浄方法はオゾン含有純水中にアンモニア、塩化水素あるいは二酸化窒素を導入することによって、半導体基板表面上への微粒子の付着や洗浄液からの無機不純物による汚染を防止することができ、さらに均一な洗浄をすることができるため、高品質、高歩留りの半導体装置を製造することができる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1実施例に用いる洗浄装置

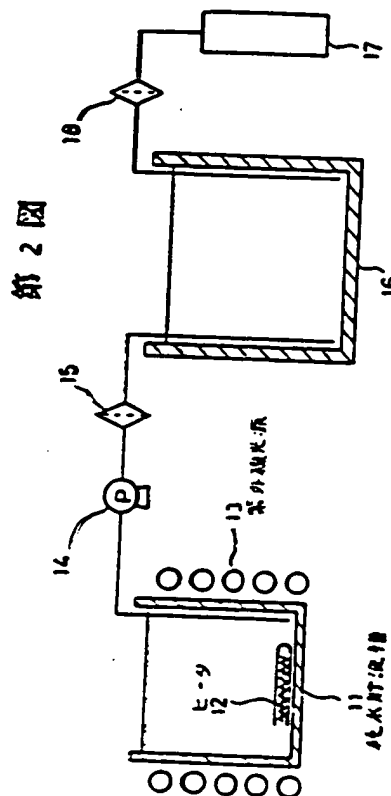


の概略図、第2図は本発明の第2実施例に用いる洗浄装置の概略図、第3図は本発明および従来法の洗浄方法を用いた場合の半導体基板表面に付着する微粒子の測定結果を示す図、第4図は本発明および従来法の洗浄方法を用いた場合のMOS型ダイオードにおけるゲート酸化膜の絶縁破壊電界強度の分布を示す図である。

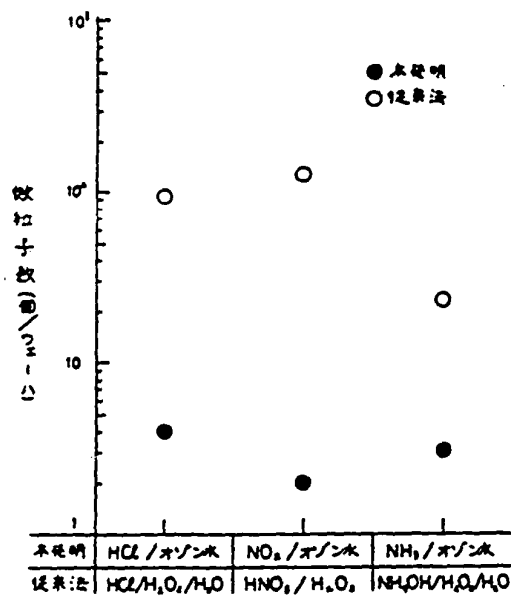
1. 11—純水貯蔵槽、
2. 12—ヒータ、
- 3—オゾン発生器、
4. 14—ポンプ、
5. 8. 15. 18—フィルター、
6. 16—処理槽、
7. 17—ガス供給装置、
- 13—紫外線光源。

特許出願人 日本電気株式会社

代理人 弁護士 内 原 昌



第3図



第4図

